

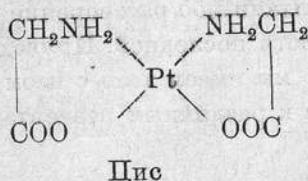
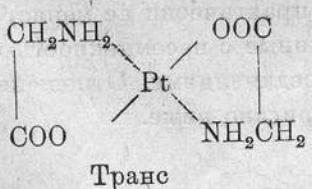
А. А. ГРИНБЕРГ и Б. В. ПТИЦЫН

О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ЦИКЛИЧЕСКИ
ПОСТРОЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

I

Предметом настоящей работы является изучение соединений двухвалентной платины с гликоколем (глицином), относящихся к классу внутренних комплексных солей.

Внутренние комплексные соли глицина с различными тяжелыми металлами неоднократно служили объектом исследований Лея и его сотрудников. В частности, Леем была изучена медная соль глицина состава $\text{Cu}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, были синтезированы глициновые производные трехвалентного кобальта состава $\text{Co}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ и некоторые другие. Упомянутое производное кобальта было получено в двух различающихся по окраске и растворимости изомерных модификациях. Лей, основываясь на октаэдрической модели Вернера, дал этой изомерии стереохимическое объяснение, приписав одному из изомеров строение цис, а другому строение транс. Прямых экспериментальных доказательств правильности такого (правда, в высокой степени, вероятного) толкования наблюденной изомерии Леем, однако, дано не было. Платина также входила в число металлов, изучавшихся Леем в отношении их способности давать комплексы с глицином. Так, в 1912 г. Лей и Фиккен¹ изучили действие глицина на хлороплатинит калия и описали образующееся при этом соединение состава $\text{Pt}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, кристаллизующееся в блестящих пластинках. Соединение это было получено только в одном видоизменении, хотя, согласно теории Вернера, здесь можно было ожидать наличия цис-транс-изомерии, а именно:



¹ Ley и Ficken. Ber., 45 [1], 1912, 877.
— 55 —

Так как открытие подобного рода изомерии представило бы, со стереохимической точки зрения, значительный интерес, мы предприняли повторное изучение этой реакции и пришли при этом к нижеописанному.

11

ДЕЙСТВИЕ ГЛИЦИНА НА $K_2[PtCl_4]$

К 4 г хлороплатинита, растворенным в 40 куб. см воды, прибавлялся избыток глицина (4 г) и раствор нагревался на водяной бане до исчезновения красной окраски хлороплатинита. Уже во время нагревания началось образование белого осадка, кристаллизующегося в блестящих пластинках. Внешний вид и свойства этого осадка полностью соответствовали описанному Леем и Фиккеном соединению [Pt₂Gl].¹ После окончания реакции из раствора по охлаждении постепенно выделяются длинные белые иглы второго продукта реакции, значительно лучше растворимого в воде, что и позволяет отделить оба эти вещества друг от друга повторной кристаллизацией. Общий выход составляет 65—70% теоретического. Маточный раствор после выделения обеих солей окрашен в желтый цвет и повидимому содержит моноамин: K[PtGICl₂], очень хорошо растворимый в воде. Более подробно эта соль нами не исследовалась. Количество пластинок и игл, образующиеся при этой реакции, относятся друг к другу как 3 : 1.

Анализ обоих продуктов реакции дал следующие результаты:

а) Пластиинки

Вычислено для Pt2G1 — 56.85% Pt Вычислено для Pt2G1 — 56.85% Pt; 8.16% Ni

Найдено 56.89 % Pt Найдено 56.69; 56.78 % Pt; 8.25 % N.

b) Иглы

ислено для Pt2G1 — 56.85% Pt; 8.16% Ni

дено 56.69; 56.73% Pt; 8.25% N.

Таким образом состав обоих соединений оказывается одинаковым, в то время как физические свойства их отличаются друг от друга, и это различие особенно ярко выступает при определении их растворимости в воде. Растворимость игл при 25° — 0.178% , растворимость пластинок в тех же условиях— 0.0095% . В горячей воде иглы растворимы значительно лучше, чем в холодной, растворимость же пластинок меняется с температурой гораздо меньше. Как пластиинки, так и иглы являются неэлектролитами, ибо растворение их в воде практически не меняет электропроводности последней. Приведенные данные с несомненностью показывают, что мы имеем дело с изомерными соединениями. Отношение обоих изомеров к различным реагентам будет описано ниже.

1 G1 означает молекулу глицина, лишенную H, т. е. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$. Целая молекула глицина обозначается G1H.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ

Соединение Лея и Фиккена чрезвычайно плохо растворимо не только в воде, но и в целом ряде органических и неорганических растворителей, так что непосредственное определение молекулярных весов обоих изомеров является невозможным. Тем более существенным представлялось найти пути, которые позволили бы, по возможности строго, определить строение данных соединений.

В первую очередь мы попытались использовать для этой цели реакцию с тиомочевиной. Поведение иглок при этой реакции является характерным для цис-соединений, что же касается пластинок, то они не переходят в раствор под действием тиомочевины в обычных условиях ведения реакции. Растворение происходит лишь после продолжительного кипячения, при чем главным образом образуется $[Pt_4CS(NH_2)_2]Cl_2$. Делать на основании этого факта заключение, что пластинки обладают конфигурацией цис было бы неправильно, ибо контрольный опыт, поставленный с хлоридом 2-го основания Рейзе, показал, что даже типичные представители класса транс-диаминов образуют при длительном кипячении с тиомочевиной $[Pt_4CS(NH_2)_2]Cl_2$.

Для того, чтобы на основании тиомочевинной реакции можно было бы сделать правильные выводы, необходимо строго придерживаться условий, которые уже были неоднократно описаны раньше. Мы должны были, следовательно, искать других путей для определения конфигурации, и таким путем явилось изучение действия на исследуемые комплексы соляной кислоты.

A. Действие соляной кислоты на платодиглицины $[Pt_2Gl]$.

а) Пластинки. При кипячении пластинок как с концентрированной, так и с разбавленной (1 : 10) HCl они переходят в раствор, окрашенный в желтый цвет, при чем тотчас же начинается образование светло-желтого осадка, трудно растворимого в воде и кристаллизующегося в виде шестигранных призм. Это превращение происходит почти количественно. Полученное соединение было тщательно промыто на фильтре водой, спиртом и эфиром до полного отсутствия кислой реакции на метилрот в промывной жидкости. В водном растворе оно обнаруживает сильно кислую реакцию по отношению к различным индикаторам и может быть количественно оттитровано щелочью.

Анализ промытой и высущенной при 110° соли дал результаты, полностью согласующиеся с эмпирической формулой Pt_2GlHCl_2 .

Вычислено для Pt_2GlHCl_2 — 46.89% Pt; 17.06% Cl; 0.48% H

Найдено 46.69; 46.34; 46.72% Pt; 17.09% Cl; 0.49% H

Координационное строение этого соединения с полной ясностью вытекает из результатов нижеследующих опытов.

1) При действии AgNO_3 на раствор этой соли на холода происходит медленное и постепенное образование AgCl , значительно ускоряющееся при нагревании — типичный признак внутрикомплексно-связанного хлора.

2) При взаимодействии раствора этой соли с тиомочевиной в обычных, мягких условиях ведения реакции образуются характерные белые кристаллы смешанного тетрамина.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{2Thio-2Glu})\text{Cl}_2] \text{Cl}_2$ — 34.35% Pt
Найдено 34.27% Pt

При действии избытка тиомочевины и при более сильном нагревании наряду со смешанным тетрамином образуются также желтые шестигранные таблички тетратиомочевинного производного.

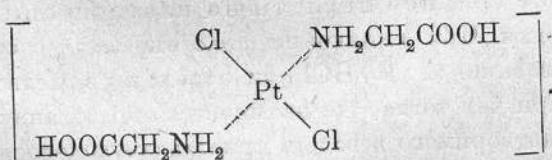
3) Действие аммиака будет разобрано ниже.

4) Молекулярная электропроводность при 25° составляет 484 mho ($V = 2000$).

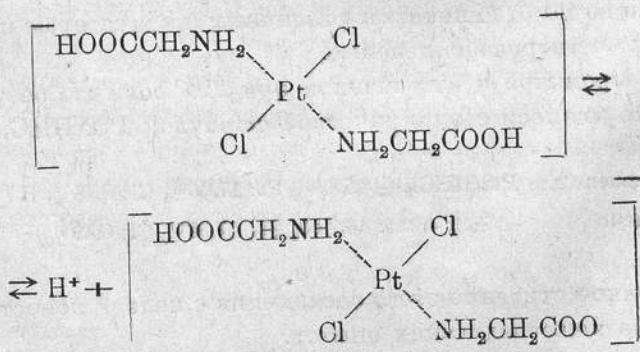
5) Определение концентрации водородных ионов, по Михаэлису, дало

$$P_H = 3.0 \quad (C = \frac{M}{1000}).$$

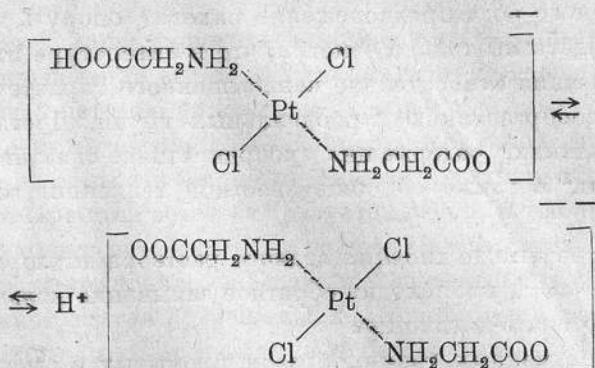
Все эти данные с несомненностью указывают на то, что это соединение обладает следующим строением:



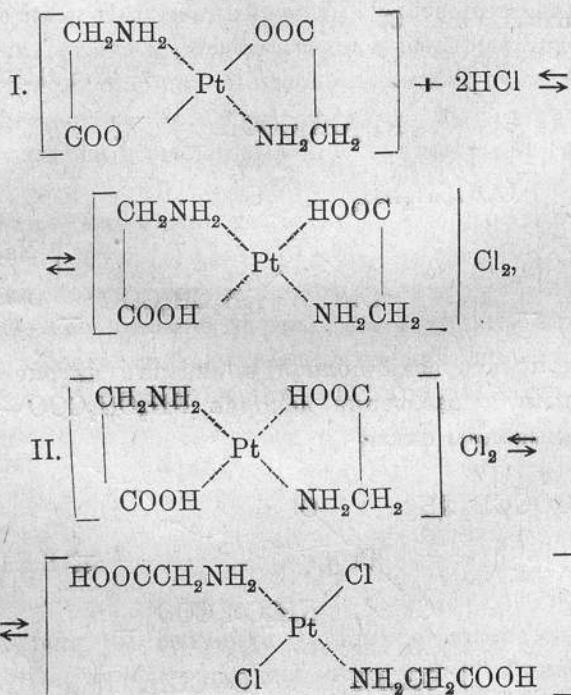
Величины электропроводности и концентрации водородных ионов могут быть объяснены диссоциацией по схеме:



и далее



Если пренебречь второй ступенью диссоциации, то первая константа диссоциации оказывается порядка 10^{-3} . Установленная транс-конфигурация дихлорида является первым доказательством транс-конфигурации пластиинок. Реакция взаимодействия пластиинок с соляной кислотой может быть изображена следующими уравнениями:



С нашей точки зрения, как это явствует из приведенных уравнений, образование дихлорида происходит следующим образом. В первую очередь H^+ -ионы присоединяются к комплексно-связанным COO -группам, образуя комплексно-связанные карбоксильные группы, которые, благодаря

незначительной, прочности их связи с Pt, тотчас же замещаются Cl-ионами. Подобного рода предположение находит опору в ниже приведенных данных. Здесь мы только отметим, что в литературе имеются многочисленные указания относительно ненасыщенного характера и способности к комплексообразованию карбоксильных групп. Достаточно упомянуть о соединениях, содержащих координативно-связанные молекулы жирных кислот,¹ а также об общизвестной тенденции жирных кислот к ассоциации.

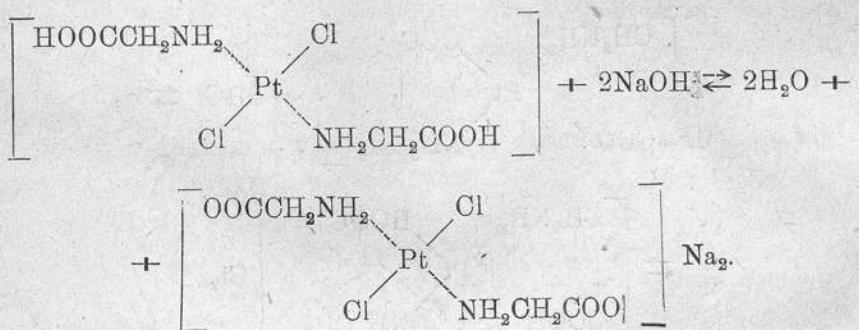
При нагревании до кипения водного раствора дихлорида, нейтрализованного N/10 NaOH, происходит обратное замыкание кольца с образованием исходного плато-диглицерина.

Анализ полученных таким образом, промытых и высушившихся пластинок дал следующие результаты:

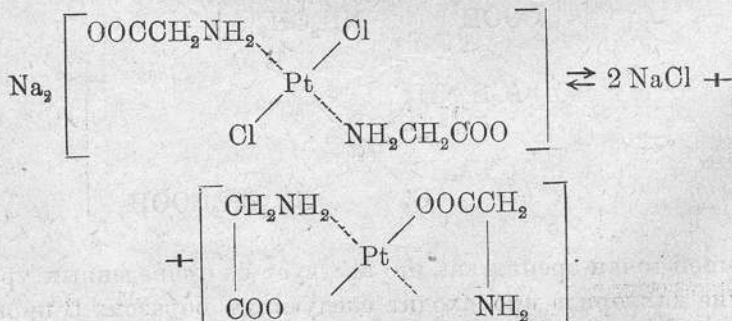
Вычислено для [Pt2G1] — 56.85% Pt

Найдено 56.86% Pt

Механизм этой реакции можно представить следующими уравнениями:



Вследствие практически полной ионизации натриевых солей глицерина можно ожидать образования цепочек $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ —, обладающих тенденцией к замыканию цикла



¹ Weinland. Komplexverbindungen. 2 Aufl., 92.

Этому процессу может способствовать гидролиз, наступающий при нагревании раствора.

Для полноты характеристики описываемого дихлорида можно добавить, что при нагревании его до 192° происходит выделение HCl, которое констатировалось методом, описанным на стр. 79.

б) Иглы. При действии как концентрированной, так и разбавленной (1 : 10) HCl на иглы, последние переходят в раствор, окрашивающийся в желтый цвет. При этом обычно образуется некоторое количество трудно растворимого осадка, представляющего собой не что иное, как только что описанный транс-дихлорид. Образование транс-дихлорида происходит за счет пластинок, всегда подмешанных в небольшом количестве к иголкам и не могущих быть отделенными от них путем перекристаллизации. При действии HCl, следовательно, можно добиться полного отделения друг от друга обоих изомеров.

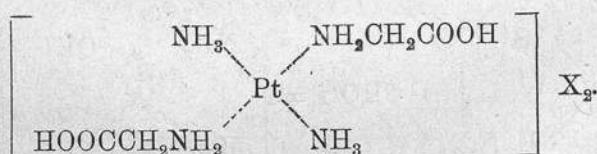
Ввиду чрезвычайно большой растворимости цис-дихлорида, нам до сих пор еще не удалось выделить его в чистом виде. Поэтому при определении конфигурации этого соединения с помощью тиомочевинной реакции мы поступали следующим образом. Отвшенное количество иголок растворялось при нагревании в теоретическом количестве разбавленной соляной кислоты. Полученный желтый раствор отфильтровывался от примеси транс-дихлорида и обрабатывался в обычных условиях тиомочевиной. Продукт реакции с полной несомненностью указывал на цис-строение исходного вещества.

Действие аммиака и этилендиамина на раствор цис-дихлорида будет описано ниже.

В. Действие аммиака на хлористые производные обоих изомеров.

а) Дихлорид, полученный из пластинок.

Изучая действие аммиака на транс-дихлорид, мы надеялись притти в конце-концов к соединению, уже описанному одним из нас, а именно к продукту действия глицина на нитрат 2-го основания Рейзе:



В случае удачи мы получили бы второе, совершенно независимое доказательство транс-конфигурации пластинок Лея и Фиккена. Наш предположения увенчались полным успехом.

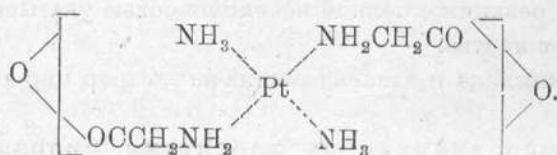
Взаимодействие аммиака с дихлоридом протекает следующим образом. Если взболтанный с водой дихлорид обработать аммиаком на холду, то происходит быстрое растворение, при чем раствор окрашивается в ярко-желтый цвет. При кипячении раствора желтый цвет исчезает и по-

немногу начинает образовываться белый состоящий из призматических кристаллов осадок, обильно выпадающий по охлаждению. Вещество это хлора не содержит. Оно очень плохо растворимо в холодной, несколько лучше в горячей воде и очень легко в подкисленных растворах. Реакция его водного раствора по отношению к бромтимолблau — щелочная, по отношению же к фенол-фталеину — кислая. С повышением температуры щелочность раствора уменьшается. Анализ этого соединения, промытого водой, спиртом и эфирем и высущенного при 110°, дал результаты, находящиеся в хорошем соответствии с формулой: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$.

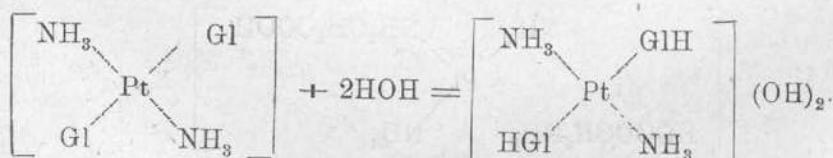
Вычислено для $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ — 51.47% Pt; 14.85% N

Найдено 51.81, 51.43% Pt; 14.96% N

Согласно произведенному измерению, это соединение практически может быть отнесено к классу неэлектролитов. Таким образом мы имеем здесь дело с представителем весьма интересного класса соединений, являющихся в одно и то же время и тетраминами и неэлектролитами. Он может служить превосходным примером влияния, оказываемого вторичной диссоциацией из внутренней сферы на заряд комплексного иона. Способ получения, анализ и все реакции этого соединения говорят за то, что оно обладает следующей координационной формулой:



Щелочная реакция его водного раствора объясняется тем, что свободные, или вернее, слабо связанные с положительным ядром комплекса группы COO — обладают некоторой тенденцией к присоединению H-ионов по уравнению:¹



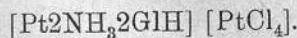
Если к подкисленному раствору только что описанного тетрамина прибавить концентрированный раствор $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, то происходит образование краснофиолетового хлороплатинита, кристаллы которого имеют

¹ Следует предполагать, что здесь происходит главным образом присоединение лишь одного H-иона, вследствие того, что константы диссоциации обеих координативно-связанных молекул сильно отличаются друг от друга.

форму иголок. Этот хлороплатинит плохо растворим в холодной воде и довольно хорошо в горячей. Сухая соль в горячем и холодном состоянии обладает различным цветом: на холodu она краснофиолетового цвета, при стоянии же в сушильном шкафу при 110° она принимает зеленовато-серый цвет. Если ее охладить, то она вновь принимает первоначальную окраску.

Водный раствор тщательнейшим образом промытой соли обладает сильно кислой реакцией по отношению к метилпроту.

Данные анализа вполне согласуются с формулой:

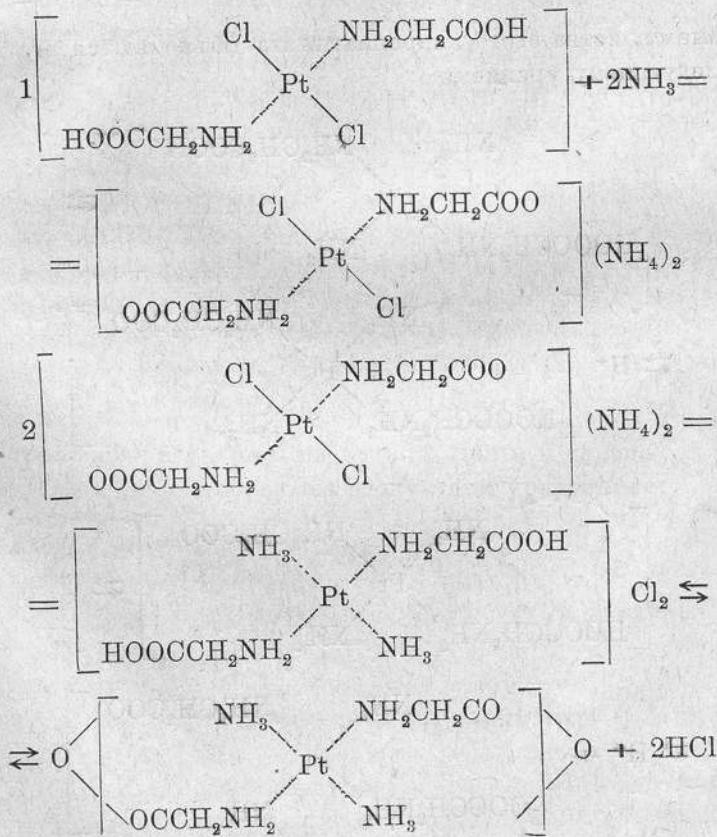


Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \quad [\text{PtCl}_4]$ — 54.50% Pt; 19.83% Cl

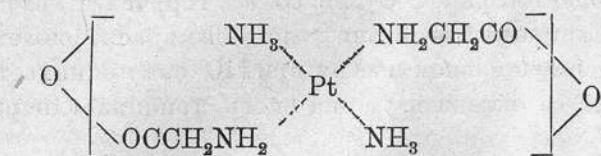
Найдено 54.35% Pt; 20.28% Cl

Сильно кислая реакция водного раствора этого хлороплатинита находится в прекрасном согласии с координационной формулой, предложенной для тетрамина.

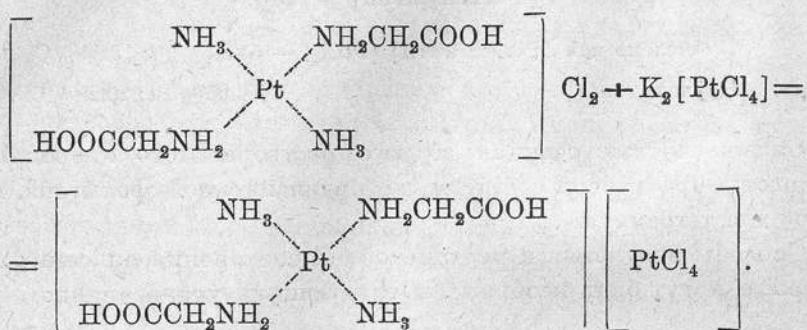
Способы получения и реакции обоих соединений, описанных в этом параграфе, могут быть изображены следующими уравнениями:



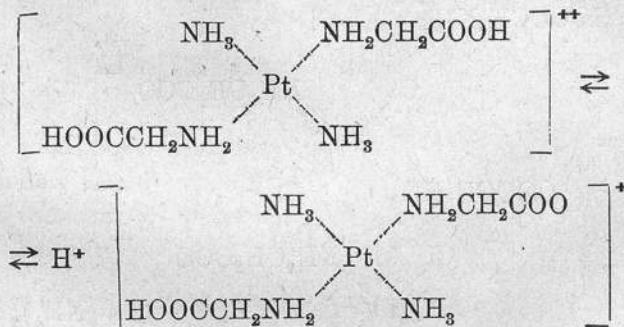
Так как соединение



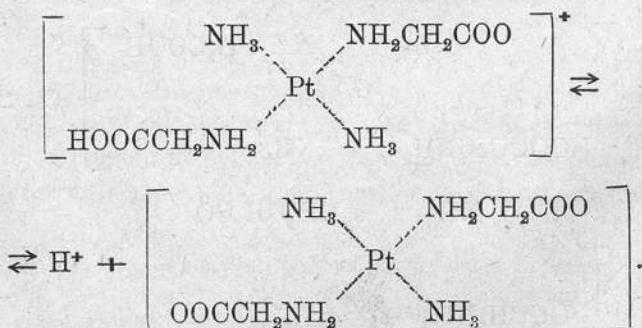
трудно растворимо, то главная его масса выпадает из раствора, и равновесие смещается вправо. Образование вышеописанного хлороплатинита происходит по уравнению:



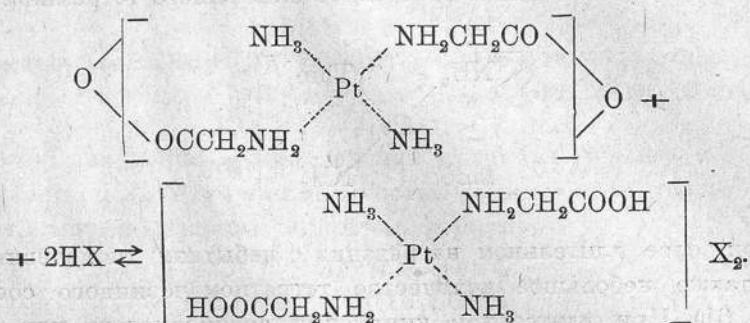
Кислые свойства этого хлороплатинита объясняются его диссоциацией по следующему уравнению:



и далее



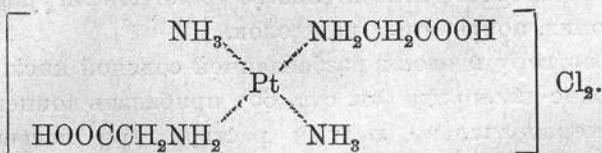
Не проводящий тока тетрамин способен, вследствие своего основного характера образовывать с различными кислотами соли по схеме:



Этим объясняется его легкая растворимость в кислотах.

Если растворить тетрамин в разбавленной соляной или уксусной кислоте и прибавить на холода избыток концентрированной соляной кислоты, то происходит образование бесцветного кристаллического осадка, сравнительно трудно растворимого в воде и кристаллизующегося в виде скопленных ромбиков. Это вещество совершенно идентично с уже описанным одним из нас производным 2-го основания Рейзе.

Состав его отвечает формуле:

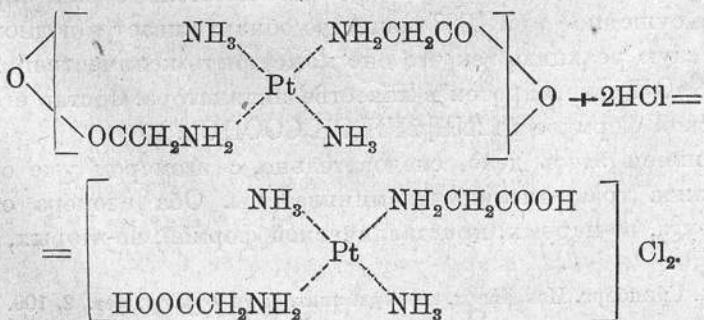


Контрольный анализ:

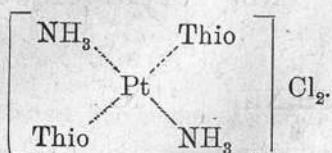
Вычислено — 43.36% Pt; 15.75% Cl

Найдено 43.27% Pt; 15.82% Cl

Образование этого соединения представляет собой второе доказательство транс-конфигурации пластинок Ляя и Фиккена. Реакция его получения может быть изображена следующим уравнением:



В полном соответствии с прежними данными¹ взаимодействие этого соединения с тиомочевиной в обычных условиях приводит к образованию бесцветных, игольчатых кристаллов смешанного тетрамина:



При более длительном нагревании с избытком тиомочевины образуется также небольшое количество тетратиомочевинного соединения (см. стр. 61). При длительном кипячении солянокислого или уксусно-кислого раствора $[Pt_2NH_3_2Cl_2]$ с концентрированной соляной кислотой образуется мелко кристаллическое, светло-желтое соединение, представляющее собой не что иное, как хлорид 2-го основания Рейзе.

Вычислено для $[Pt_2NH_3_2Cl_2]$ — 65.04% Pt
Найдено 64.89% Pt

С помощью тиомочевинной реакции транс-конфигурация этого соединения была установлена с полной очевидностью. Таким образом, мы имеем перед собой третье доказательство транс-конфигурации пластинок.

б) Дихлорид, полученный из иголок.

Если к раствору иголок в разбавленной соляной кислоте, отфильтрованному от транс-дихлорида (см. стр. 65), прибавить концентрированного аммиака, то первоначально желтый раствор при нагревании быстро обесцвечивается. По охлаждении, в отличие от транс-соединения, никакого осадка не образуется. Прибавление концентрированной соляной кислоты вызывает образование бесцветного осадка, кристаллизующегося в шестиугольных пластинках призматического габитуса. Это соединение довольно хорошо растворимо в холодной воде. Прибавление $AgNO_3$ к его раствору тотчас же вызывает образование $AgCl$. При обработке сухой соли концентрированной H_2SO_4 происходит выделение HCl . Осторожное нагревание этой соли с тиомочевиной приводит исключительно к образованию тетратиомочевинного производного. Тщательнейшим образом промытое и высушенное при 100° вещество обнаруживает в водном растворе сильно кислую реакцию, так что оно может быть количественно оттитровано $N/10\ NaOH$ с метилпротом в качестве индикатора. Состав его отвечает эмпирической формуле $Pt_2NH_3_2NH_2CH_2COOHCl_2$.

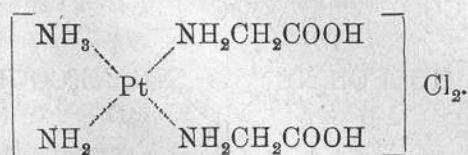
Мы имеем здесь дело, следовательно, с изомером уже описанного выше хлорида транс-диглицидиндиаминплатины. Оба изомера отличаются друг от друга, во-первых, кристаллической формой, во-вторых, раствори-

¹ А. А. Гринберг. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 8, 109.

мостью и, в-третьих, отношением к различным реагентам (тиомочевина, соляная кислота и т. д.). Анализ промытого и высушенного при 100° вещества:

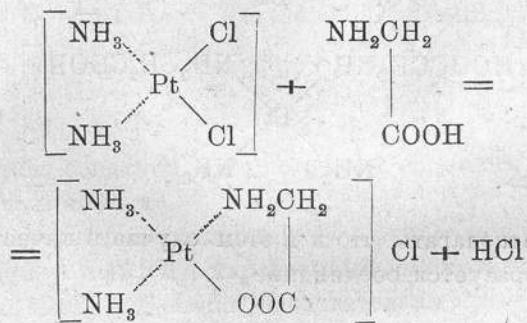
Вычислено для $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOHCl}_2$ — 43.36% Pt; 15.75% Cl; 0.44% H
Найдено 43.30% Pt; 16.28% Cl; 0.89% H

Способ получения этого соединения, данные анализа и отношение к тиомочевине и AgNO_3 с несомненностью указывают на то, что ему при надлежит следующая координационная формула:

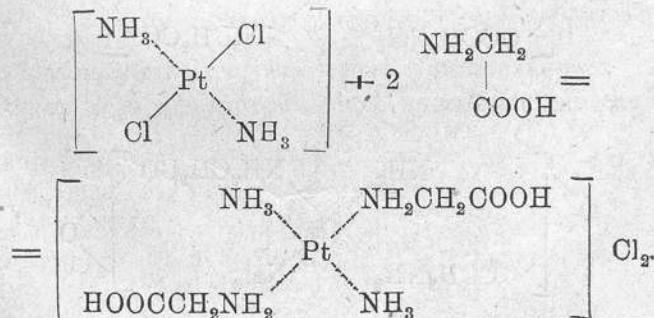


В уже опубликованной работе один из нас¹ изучал действие глицина на оба изомера диаминдихлоридплатины. При этом было обнаружено, что это взаимодействие для обоих изомеров протекает различно, а именно:

а) цис-изомер:

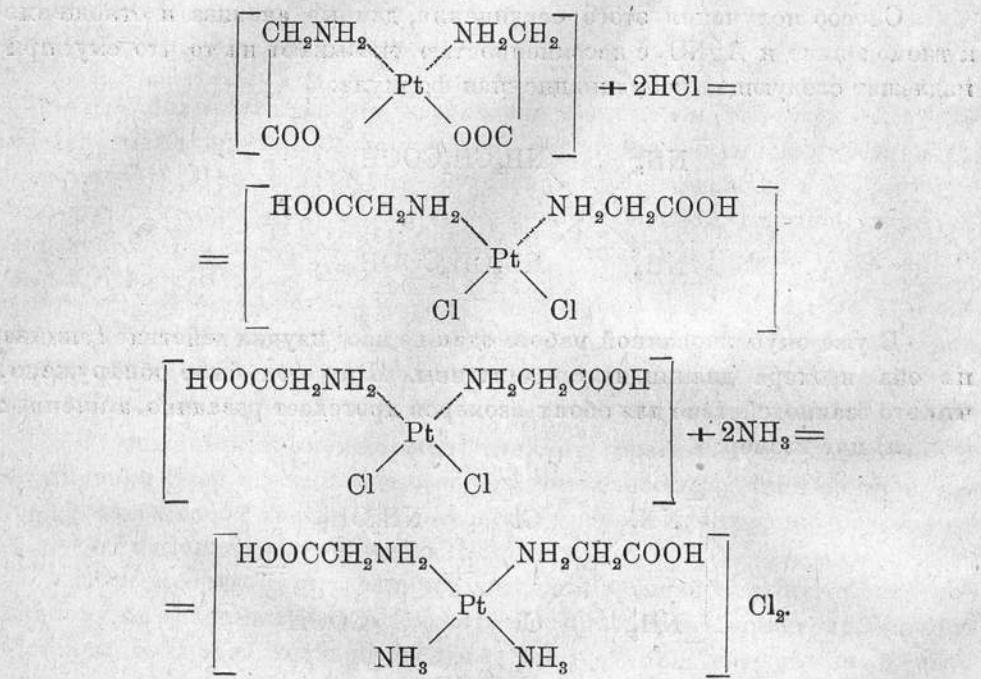


б) транс-изомер:

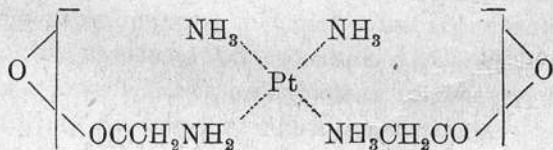


¹ А. А. Гринберг. Л. с., 107 и 109.

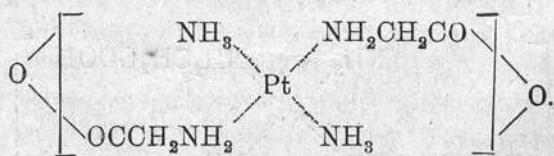
В случае цис-изомера имеет место замыкание цикла. Для транс-изомера этот процесс невозможен, и благодаря этому получается соединение, содержащее на один атом Pt две молекулы глицина. Ныне нам удалось косвенным путем получить также и цис-соединение, в котором на один атом Pt приходится две молекулы глицина. Способ получения этого соединения может быть изображен следующими уравнениями:



Следует предполагать, что и в этом случае в качестве промежуточного продукта образуется соединение



изомерное с уже описанным



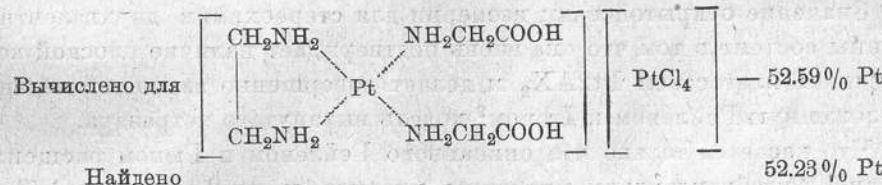
Имеются определенные указания на то, что это соединение действительно существует, однако, условия растворимости помешали нам выде-

лить его в достаточном для анализа количестве. Более подробное описание физико-химических свойств изомерных соединений состава $[Pt_2NH_2_2Cl_2H]$ и некоторых их производных будет опубликовано впоследствии.

с) Действие этилендиамина на хлористые производные изомерных платодиглицинов.

Изучение действия этилендиамина на оба изомерных дихлорида дало нам в руки новое независимое доказательство строения обоих изомеров. Мы употребляли 20% раствор моногидрата этилендиамина. Условия ведения реакции были такие же, как и в случае аммиака. При нагревании раствора цис-дихлорида с этилендиамином происходит быстрое обесцвечивание. Прибавление к полученному таким образом, охлажденному и слабо-подкисленному HCl раствору концентрированного раствора хлороплатинита калия влечет за собой выпадение розовокрасных игольчатых кристаллов соответствующего хлороплатинита. Соединение тщательно промытое спиртом и эфиром, обнаруживает в водном растворе сильно кислую реакцию (индикатор-метилпурин).

Данные анализа находятся в полном согласии с формулой

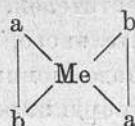


Существование этого соединения не оставляет сомнения в том, что иголки обладают конфигурацией цис.

При взаимодействии транс-дихлорида с этилендиамином образуется $[Pt_2En]Cl_2$, дающий с $K_2[PtCl_4]$ характерный фиолетовый осадок хлороплатинита $[Pt_2En][PtCl_4]$. Реакция, следовательно, протекает совершенно так же, как в случае хлорида 2-го основания Рейзе, образующего, как известно, с этилендиамином $[Pt_2En]Cl_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, можно считать твердо установленным, что мы в данном случае имеем дело с геометрической изомерией спиранных соединений типа:



Тем самым очевидно, что оба цикла, находящиеся в молекуле, расположены в одной и той же плоскости. Большинство до сих пор получен-

ных соединений этого типа, производящихся от элементов с координационным числом 4, известно только в одном видоизменении и к тому же могло быть расщеплено на оптические антиподы, что может служить доказательством их тетраэдрического строения.

Сколько нам известно, в литературе имеется только одно указание на геометрическую изомерию подобного типа, а именно в работе Л. Рамберга,¹ описавшего 2 модификации бис-этилтиогликолато-платины. Эти модификации способны к взаимному превращению под действием света и нагревания. Строгое доказательства наличия в данном случае именно цис-транс-изомерии Рамбергом, однако, дано не было. Что касается азотистых комплексов платины, то отсутствие подобного рода изомерии неоднократно служило источником сомнений в справедливости предложенной Вернером плоскостной модели.

Упомянутая выше невозможность измерения молекулярного веса (в частности для транс-изомера) оставляет непроверенным факт наличия или отсутствия в данном случае полимерии. Необходимо, однако, со всей определенностью подчеркнуть, что если бы тут полимерия и была, то она лишь явилась бы дополнительным осложнением несомненно доказанной цис-транс-изомерии.

Значение открытой нами изомерии для стереохимии двухвалентной платины состоит в том, что она вновь подтверждает наличие плоской конфигурации платосолей $\text{Pt}^{2+}\text{AX}_2$ и делает совершенно излишней недавно предложенную Рейленом и Гюном² модель вытянутого тетраэдра.

Что касается только что описанного Рейленом и Гюном расщепления ди-1,2-изобутилендиаминплатины хлорида и ди-2-аминометил-(3-метил — 4-этил)-хинолинплатины хлорида в оптические антиподы, то следует полагать, что это весьма интересное явление обусловлено способностью некоторых соединений тетраминового типа с относительно сложно построеннымми заместителями давать отклонения от плоскостного расположения.

Мы считаем нужным здесь же отметить, что А. А. Гринберг и в прежних работах по этому вопросу постоянно указывал, что нет достаточных оснований утверждать, что конфигурация всех типов платосолей обязательно должна быть всегда одинаковой.

Нормальной (вернее предельной) конфигурацией для соединений двухвалентной платины следует считать плоскостную, однако в отдельных случаях возможны отклонения, обусловленные специфическими особенностями координированных заместителей. Такие отклонения не представляют собой чего-либо исключительного, если принять во внимание, что под „плоской“ конфигурацией надо понимать факт нахождения в одной плоскости центров тяжести координированных групп. Строго-плоско-

¹ L. Ramberg. Ber., **43**, 1910, 580; **46**, 1913, 3886.

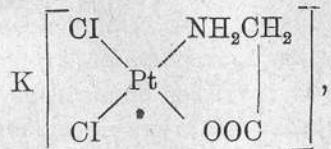
² H. Reihen и W. Hühn. Lieb. Ann., B. 489, N. 1, 1981, 42.

стная конфигурация (в указанном смысле) вероятно, все же относительно редка. Небольшие отклонения должны представлять наиболее частый случай и весь вопрос только в том, когда эти уклонения делаются настолько значительными, что получается асимметрическая пространственная фигура влекущая за собой возможность оптического активирования.

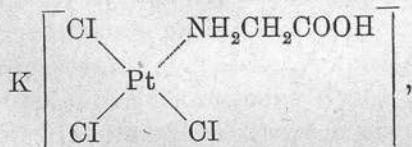
То обстоятельство, что для двухвалентной платины характерна плоская конфигурация, вытекает также из данных Паулинга, полученных на основании волновой механики.

Описанное нами действие глицина на хлороплатинит калия представляет интерес еще в том отношении, что оно сопровождается одновременным возникновением как цис-, так и транс-изомера. Между тем, как известно, в таких условиях нормально образуются только цис-соединения двухвалентной платины (закономерность Пейроне).

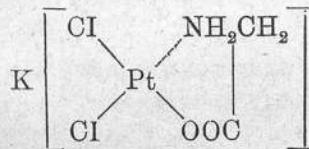
С своеобразное поведение глицина может найти себе следующее объяснение. Соединение состава Pt₂G1, несомненно, получается не непосредственно. Его возникновению предшествует промежуточное образованиеmonoамина



а возможно предварительно еще и



так как группа COO — обладает очень слабым транс-влиянием (в смысле Черняева), то оба хлора monoамина



лабилизованы примерно в равной степени, благодаря чему действие следующей молекулы глицина может привести как к цис-, так и к транс-изомеру.

Вопрос о том, почему в данных условиях ведения реакции, транс-изомера получается больше, пока должен быть оставлен открытым.

(Поступило в Редакцию 1 ноября 1931 г.)